

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/093353 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 3/16 (UEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒676-8688 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内 Hyogo (JP). 武田 義規 (TAKEDA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒676-8688 兵庫県 高砂市 高砂町宮前町 1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05415
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 2 号 N S ビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-128970 2002 年 4 月 30 日 (30.04.2002) JP (81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, SG, US.  
特願2002-130892 2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, NL).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市北区 中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 植田 貴志
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMER PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 重合体粒子およびその製造方法

(57) Abstract: Polymer particles and a process for the production thereof are provided by which the problem of formation of too small particles in suspension polymerization process, the problem of too large energy consumption for drying in emulsion polymerization process, and the problems of blending significant to processors can be solved at a stroke. The process comprises coating 100 parts by weight of polymer particles produced by suspension polymerization and having a mean particle diameter of 50 to 500  $\mu$ m with 22 to 100 parts by weight of an emulsion polymer produced by emulsion polymerization. In particular, the process comprises mixing a polymer suspension produced by suspension polymerization and having a mean particle diameter of 50 to 500  $\mu$ m with a polymer latex produced by emulsion polymerization at a ratio of the emulsion polymer to the suspension polymer ranging from 22 : 100 to 100 : 100, adjusting the solid polymer content of the obtained mixed suspension to 25 to 35 wt%, bringing the resulting suspension into contact with an aqueous electrolyte solution at a temperature not higher than the Vicat softening point of the emulsion polymer, heating the resulting system to a temperature not lower than the Vicat softening point of the emulsion polymer, and recovering polymer particles by solid-liquid separation.

(57) 要約: 懸濁重合プロセス由来の微粉問題、乳化重合プロセス由来の乾燥時のエネルギー消費量軽減問題、および加工業者における配合操作問題を一挙に解決できる成形用熱可塑性重合体粒子およびその製造方法を提案する。懸濁重合により製造した平均粒子径 50 ~ 500  $\mu$ m の重合体粒子 100 重量部を乳化重合により製造した乳化重合体 22 ~ 100 重量部で被覆する。懸濁重合により製造した平均粒子径 50 ~ 500  $\mu$ m の重合体からなる重合体懸濁液と、乳化重合により製造した重合体ラテックスを、懸濁重合体 100 重量部に対して乳化重合体 22 ~ 100 重量部の比率で混合し、この重合体混合懸濁液中の重合体粒子の固形分濃度を 25 ~ 35 重量%に調整した後、この混合物に乳化重合体のピカット軟化温度以下の温度で電解質水溶液を接触させ、乳化重合体のピカット軟化温度以上の温度に加熱後、固液分離により重合体粒子を回収する。

WO 03/093353 A1

## 明 細 書

### 重合体粒子およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、懸濁重合により得られた平均粒子径  $50 \sim 500 \mu\text{m}$  の重合体粒子を乳化重合により得られた重合体で被覆した成形用熱可塑性重合体粒子およびその製造方法に関する。

#### 背景技術

懸濁重合法は、重合熱の制御が容易であり、脱水・乾燥を実施するだけで簡単に重合体粒子を回収できる点より、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂などの汎用熱可塑性プラスチックの製造方法として工業的に広く用いられている。

しかしながら、懸濁重合法で重合体粒子を製造すると、その粒子径は通常ブロードな分布を示し、目的の粒子径から大きく外れた微粒子ポリマーも同時に生成する。その結果、脱水工程での微粉が原因となったろ布の目詰まりによる極度のろ過性の悪化、脱水排水中への微粉の流出、微粉末の目詰まりによる工程上のトラブルの頻発、粉塵発生による作業環境の悪化、粉塵爆発の危険性増大など好ましくならざる結果を生じていた。

懸濁重合時の微粉発生の原因としては、重合に用いるモノマーが多少の水溶性を有するため懸濁重合開始時に少なからぬ乳化を伴う、あるいは攪拌によるせん断を強く受けモノマー液滴が過度に分散してしまうためなどがあげられる。これまで、これらの欠点を克服しようと、前者については重合時に添加する分散安定剤種および量の選定（特開昭49-88987号公報など）、後者については攪拌翼改良による流動状態の均一化の検討

などが実施されてきた。しかし、これらの手法を併用しても、微粒子の発生を完全に抑制することは困難である場合が多く、排水処理などにおいて製造業者にとっては大きな不利益となっていた。

また、乳化重合法は、造粒・回収後のグラフト共重合体樹脂を硬質塩化プラスチックと熔融混練した際、グラフト共重合体が重合時の粒子径を維持した状態で硬質プラスチック中に再分散することにより耐衝撃強度が発現すると考えられているため、ビニル樹脂、スチレン樹脂、アクリロニトリル・スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂などの硬質プラスチックの耐衝撃性改良剤の製造方法として広範に用いられている。

通常、乳化重合ラテックスから目的のグラフト共重合体を回収するためには、ラテックスを凝析させて回収する造粒操作が必要である。この造粒操作は、回収粒子の粒子径分布、微粉量、流動性などの粉体特性だけでなく、脱水性や乾燥特性など、後処理時の生産性にも大きな影響を与える。従来、乳化重合により製造されたラテックスから粒子状重合体を回収する場合、一般にはラテックス中に凝固剤を投入し、液相中で凝固させ熱処理などの操作により固液分散液状にした後、脱水乾燥を経て粉粒体状合成樹脂を得ている。しかし、この方法の場合には、パウダーの形状は不定形となり、相当の微粉末が含まれるなど、工程上のトラブルの頻発、粉塵発生による作業環境の悪化などの問題が頻発していた。そのため、気相凝固法（特開昭52-68285号公報）や緩凝析法（特開昭60-217224号公報）などの新規造粒法が提案されるなど、様々な改良検討がなされてきた。しかしながら、そのような多大な努力にもかかわらず前記諸造粒法の凝固工程、洗浄工程、乾燥工程における水使用量および電力使用量は、懸濁重合プロセスなどと比較すると、極めて多大であり、省エネルギーの面で依然満足とは言い難く、樹脂設計を含めた新たな造粒法の開発が望まれていた。

一方、成形加工の分野では、一般に熱可塑性樹脂として使用される、すなわち成形機で製品に加工される懸濁重合により得られた重合体は、単独で加工されることは稀であり、通常は耐衝撃強度改質剤あるいは加工性改良助剤などの品質改良剤が添加される。これらの品質改良剤は、上述したように通常は乳化重合法により製造され、粉体として回収される。一般に、加工業者では優れた物性の製品成形体を得るため、前記重合体に品質改良剤を添加し混合する、いわゆる配合操作を行った後、成形加工を実施している。しかしながら、この配合操作は粉塵発生による作業環境の悪化など、加工業者に作業効率の低下を強いているのが現状である。

一方、特開昭57-45558号公報には、優れた摩擦帯電特性を有し、しかも優れた吸湿性を有する静電荷像現像用トナーとして、懸濁重合によって形成された粒子および該粒子の表面に乳化重合によって形成された微小粒子からなる被覆層からなる静電荷像現像用トナーが開示されている。しかしながら、この方法では、懸濁重合により得られた重合体を一旦回収した後、乳化重合により得られた重合体による被覆操作を実施するなど、懸濁重合に由来する微粉問題を解消する方法ではない。

また、特開2000-112174号公報には、トナーの固着性と低温定着性が両立するトナーとして、懸濁重合により得られた重合体粒子の表面を乳化重合により得られた重合体が95%以上被覆した静電荷像現像用トナーが開示されている。しかしながら、この方法は懸濁重合により得られた重合体を乳化重合により得られた重合体で被覆する際の重合体懸濁液中の重合体固形分濃度が25%以下であり、この条件では過性の改善効果が得られないこと、使用されている懸濁重合により得られた重合体の平均粒子径が2～10 $\mu$ mであり、それ自体が微粉であり、本発明の懸濁重合に由来する微粉問題を解消する方法ではない。

米国特許第4307134号、4333969号、4333970号、

および4385156号明細書には、発泡成形体製品に使用される重合体として、懸濁重合スチレン重合体を乳化重合により得られる重合体で被覆する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法も懸濁重合に由来する微粉問題を解消する方法ではない。

特開平06-179754号公報には、不粘着性顆粒を含有し、かつ50℃より低いガラス転移温度を有する懸濁重合体において、上記不粘着性顆粒が、50℃より高いガラス転移温度を有する乳化重合体からなる不粘着性被覆を有することを特徴とする懸濁重合体およびその製造方法が開示されている。この方法は、ガラス転移温度の低い懸濁重合により得られた重合体のブロッキングを防止するために使用し得る方法であること、さらに過剰な量の乳化重合により得られた重合体の被覆は脱水時の微粒子生成の原因となるため、懸濁重合により得られた重合体100部に対して乳化重合により得られた重合体が2～10部であることより、本願発明の濁重合に由来する微粉問題を解消する方法ではない。

さらに、特開昭56-50907号公報には、乳化重合ラテックスを部分凝固し、そこへエチレン系単量体を攪拌下に加え、乳化系から懸濁系へ重合系を転換した後、懸濁重合を行う方法として乳化-懸濁重合法が開示されている。この方法では、通常熱可塑性樹脂として用いられる懸濁重合により得られた重合体と耐衝撃強度改良剤である乳化重合により得られた重合体粒子が一体化した複合粒子を製造することができる。またこの手法を用いると、乳化重合ラテックスの回収において必須となる凝固（造粒）工程が省略できる、得られる粒子は優美な球形を有し極めて微粉が少ない、乾燥負荷の低い（脱水後の含水率の低い）造粒粒子が得られるのでエネルギー消費量の面で現行乳化重合プロセスよりも有利となるなど、懸濁重合および乳化重合プロセスの問題点を大幅に軽減することが可能となる。しかしながら、この方法は、乳化系から懸濁系に転換する際の系の粘度上昇

が極めて著しいこと、重合スケールの生成、あるいは乳化重合を完了した後、さらに懸濁重合を連続して実施するためトータルの重合時間が極めて長くなることなど、生産性の面で劣る。

よって、懸濁重合プロセス由来の微粉問題、乳化重合プロセス由来の乾燥時のエネルギー消費量軽減問題、および加工業者における配合操作問題を一挙に解決できる方法が、未だないのが現状である。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、平均粒子径  $50 \sim 500 \mu\text{m}$  の懸濁重合体粒子  $100$  重量部を乳化重合体  $22 \sim 100$  重量部で被覆した成形用熱可塑性重合体粒子に関する。

乳化重合体が  $25 \sim 100$  重量部であることが好ましい。

乳化重合体が  $30 \sim 100$  重量部であることが好ましい。

懸濁重合体粒子が、(メタ)アクリル酸エステル  $30 \sim 100$  重量% およびこれと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 70$  重量% からなることが好ましい。

乳化重合体が、アクリル酸エステル  $50 \sim 100$  重量%、芳香族ビニルモノマー  $0 \sim 40$  重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 10$  重量%、および多官能性モノマー  $0 \sim 5$  重量% からなり、かつガラス転移温度が  $0^\circ\text{C}$  以下であるゴムラテックスの固形分  $50 \sim 90$  重量部ならびに単量体混合物  $10 \sim 50$  重量部からなる成形用熱可塑性重合体粒子であって、該単量体混合物がメタクリル酸エステル  $10 \sim 100$  重量%、芳香族ビニルモノマー  $0 \sim 90$  重量%、シアン化ビニルモノマー  $0 \sim 25$  重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 20$  重量% からなることが好ましい。

乳化重合体が、メタクリル酸メチル  $50 \sim 95$  重量%、炭素数  $2 \sim 8$

のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる混合物70～95重量部からなる重合体ラテックス存在下に、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メタクリル酸メチル20～80重量%ならびに共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる混合物5～30重量部を合計量が100重量部になるように添加し、グラフト重合することにより得られる重合体であることが好ましい。

乳化重合体が、メタクリル酸メチル40～99.99重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～59.99重量%および架橋性モノマー0.01～10重量%を重合してなる重合体ラテックスの固形分10～60重量部の存在下に、アクリル酸アルキル60～99.9重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～39.9重量%および架橋性モノマー0.1～5重量%からなる単量体混合物40～90重量部を重合して2層重合体ラテックスを得、得られた2層重合体ラテックスの固形分100重量部の存在下に、さらに（メタ）アクリル酸エステル60～100重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～40重量%からなる単量体混合物11～67重量部を重合してなる3層構造を有する乳化重合体であることが好ましい。

本発明は、平均粒子径50～500 $\mu$ mの懸濁重合体からなる懸濁重合体懸濁液と、乳化重合体ラテックスを、懸濁重合体粒子100重量部に対して乳化重合体22～100重量部の比率で混合し、この重合体混合懸濁液中の重合体粒子の固形分濃度を25～35重量%に調整し、この混合物に乳化重合体のビカット軟化温度以下の温度で電解質水溶液を接触させ、該ビカット軟化温度以上の温度に加熱後、固液分離により重合体粒子を回収する成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法に関する。

乳化重合体が25～100重量部であることが好ましい。

乳化重合体が30～100重量部であることが好ましい。

懸濁重合体懸濁液と乳化重合体ラテックスからなる混合物中における重合体粒子の固形分濃度が27～33重量%であることが好ましい。

懸濁重合体粒子が、(メタ)アクリル酸エステル30～100重量%、これと共重合可能なビニルモノマー0～70重量%からなることが好ましい。

乳化重合体粒子が、アクリル酸エステル50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、および多官能性モノマー0～5重量%からなり、かつガラス転移温度が0℃以下であるゴムラテックスの固形分50～90重量部に、メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物10～50重量部をグラフト重合することにより得られることが好ましい。

乳化重合体ラテックスが、メタクリル酸メチル50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる混合物75～95重量部を乳化重合し、得られた重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メタクリル酸メチル20～80重量%、ならびにこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる混合物5～30重量部を合計量が100重量部になるように添加し、グラフト重合して得られる重合体であることが好ましい。

乳化重合体ラテックスが、メタクリル酸メチル40～99.99重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～59.99重量%および架橋性



モノマー 0.01～10 重量%を重合してなる重合体ラテックスの固形分 10～60 重量部の存在下に、アクリル酸アルキル 60～99.9 重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー 0～39.9 重量%および架橋性モノマー 0.1～5 重量%からなる単量体混合物 40～90 重量部を重合して 2 層重合体ラテックスを得、得られた 2 層重合体ラテックスの固形分 100 重量部の存在下に、さらに（メタ）アクリル酸エステル 60～100 重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～40 重量%からなる単量体混合物 11～67 重量部を重合してなる 3 層構造を有する乳化重合体であることが好ましい。

電解質水溶液が、無機塩の水溶液であることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、粒度分布を表わすグラフである。

図 2（a）は、懸濁重合体粒子の 400 倍電子顕微鏡による観察画像である。図 2（b）は、本発明の被覆重合体粒子の 150 倍電子顕微鏡による観察画像である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の懸濁重合により得られた重合体（以下、懸濁重合体とする）粒子は、単量体または単量体混合物を懸濁重合することにより得られる平均粒子径 50～500  $\mu\text{m}$  の重合体粒子が使用される。単量体または単量体混合物としては、得られる重合体にともなう粉塵の制御の点で効果が著しいことより、（メタ）アクリル酸エステルが 30～100 重量%含有することが好ましく、70～100 重量%含有することがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステルの含有量が 30 重量%より少ないと、成形加工において本発明で用いる乳化重合体との相溶性が悪化し、良好な成形体を得

られにくくなる傾向がある。また、(メタ) アクリル酸エステルと共重合可能なビニルモノマーの含有量は0～70重量%が好ましく、0～30重量%がより好ましい。

(メタ) アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数が10以下のアルキル基を有するアクリル酸アルキル類、またはメタクル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数が10以下のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル類があげられる。これらは単独または2種以上の組み合わせで用いることができる。これらのなかでも、本発明で用いる乳化重合体と組合せて良好な品質の成形体を得られる点でメタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルが好ましい。

また、共重合可能なビニルモノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレンなどのビニルアレーン類、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン類、塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレンなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブチレンなどのアルケン類、ハロゲン化アルケン類、メタクリル酸アリル、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、ジメタクリル酸モノエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸グリシジルなどの多官能性モノマーなどがあげられる。これらは単独または2種以上の組合せで用いることができる。これらのなかでも、本発明で用いる乳化重合体と組み合わせで良好な品質の成形体を得られる点でスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、酢酸ビニル、メタクリル酸

アリルおよびメタクリル酸グリシジルが好ましい。

懸濁重合体粒子は、これらの単独または2種以上のモノマーを主とするモノマー組成物を共重合またはグラフト重合させた重合体の単独または混合重合体粒子とすることができる。

懸濁重合体粒子の平均粒子径は、通常の懸濁重合操作で得られる50～500  $\mu\text{m}$ の重合体粒子であり、75～300  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、100～250  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒子径が50  $\mu\text{m}$ 未満では、ろ過性の悪化を招く傾向にあり、500  $\mu\text{m}$ を超えると本発明の成型用熱可塑性重合体粒子にさらに粒子状配合剤を粉体混合する場合、配合剤との混合均一性が悪化する傾向にある。

懸濁重合における分散安定剤としては、通常は無機系分散剤や有機系分散剤を使用することができる。無機系分散剤としては、炭酸マグネシウム、第三リン酸カルシウムなどをあげることができ、また、有機系分散剤としては、でんぷん、ゼラチン、アクリルアミド、部分ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、スルホン化ポリスチレンなどの天然物および合成高分子分散剤、さらには、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩などの低分子分散剤あるいは乳化剤があげられる。

懸濁重合における重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなど過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物があげられる。

また、分子量調節のために、連鎖移動剤を用いても良く、連鎖移動剤としては炭素数2～18のアルキルメルカプタン、チオグリコール酸エステル、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸などのメルカプト酸、ベンジルメルカプ

タン、あるいはチオフェノール、チオクレゾール、チオナフトールなどの芳香族メルカプタンなどがあげられるが、これらの中でも炭素数4～12のアルキルメルカプタンが好ましい。

分散安定剤、開始剤、連鎖移動剤の添加量は、使用する単量体、懸濁重合体粒子の物性に応じて適宜設定することができる。

懸濁重合体粒子の製造方法は、単量体あるいは単量体混合物を水に懸濁させ、そのまま重合反応を実施する方法、単量体あるいは単量体混合物の一部を水に懸濁させ重合反応を開始し、重合反応の進行に伴い、残りの単量体あるいは単量体混合物の水懸濁液を一段、あるいは数段に分けて、あるいは連続的に重合反応槽へ追加して重合反応を実施する方法、単量体あるいは単量体混合物の一部を水に懸濁させ重合反応を開始し、重合反応の進行に伴い、残りの単量体あるいは単量体混合物を一段、あるいは数段に分けて、あるいは連続的に重合反応槽へ追加して重合反応を実施する方法などがあげられるが、これらに限定されるものではなく、一般的に使用できる全ての手法を用いることができる。

重合開始剤および連鎖移動剤の添加方法には特に制限がないが、重合開始剤および連鎖移動剤の両方を単量体に溶解した後、単量体を水中に懸濁させ、そのまま重合反応を実施する手法が好ましい。重合に要する時間は、開始剤の種類と量、あるいは重合温度などによって異なるが通常1～24時間である。また、懸濁重合時に可塑剤、滑剤、安定剤、および紫外線吸収剤など硬質プラスチックの成形加工時に通常添加される成分を単量体に添加することも可能である。

本発明の乳化重合により得られた重合体（以下、乳化重合体とする）粒子は、ビニル系単量体を乳化重合して得られる乳化重合体であることが好ましく、より好ましくは（1）アクリル酸エステル50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、これらと共重合可能なビニルモノ

マー 0～10 重量%および多官能性モノマー 0～5 重量%からなり、かつガラス転移温度が 0℃以下のゴムラテックスの固形分 50～90 重量部の存在下に、メタクリル酸エステル 10～100 重量%、芳香族ビニルモノマー 0～90 重量%、シアン化ビニルモノマー 0～25 重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～20 重量%からなる単量体混合物 10～50 重量部をグラフト重合することにより得られる乳化重合体粒子であり、さらに好ましくは (2) メタクリル酸メチル 50～95 重量%、炭素数 2～8 のアルキル基を有するメタクリル酸エステル 5～50 重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～20 重量%からなる混合物 70～95 重量部をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた 1 種以上の単量体 20～80 重量%とメタクリル酸メチル 20～80 重量%とこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～20 重量%との混合物 5～30 重量部を合計量が 100 重量部になるように添加し、グラフト重合することにより得られる乳化重合体粒子、とくに好ましくは (3) メタクリル酸メチル 40～99.99 重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー 0～59.99 重量%および架橋性モノマー 0.01～10 重量%を重合してなる重合体ラテックスの固形分 10～60 重量部の存在下に、アクリル酸アルキル 60～99.9 重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー 0～39.9 重量%および架橋性モノマー 0.1～5 重量%からなる単量体混合物 40～90 重量部を重合して 2 層重合体ラテックスを得、得られた 2 層重合体ラテックスの固形分 100 重量部の存在下に、さらに (メタ) アクリル酸エステル 60～100 重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～40 重量%からなる単量体混合物 11～67 重量部を重合してなる 3 層構造を有する乳化重合体粒子があげられる。

前記（１）～（３）の乳化重合体粒子の一般的な製造方法は、例えば、特開平２－２６９７５５号公報、特開平８－２１７８１７号公報に詳細に記述されている。

前記（１）～（３）の乳化重合体粒子が好適に使用される理由は、熱可塑性樹脂の品質改良剤として前記乳化重合体粒子が広範に用いられており、本発明の重合体粒子として回収した場合においても、それらの有する様々な品質向上効果を発現させることが可能となるためである。具体的には、乳化重合体（１）は、本発明の成型用熱可塑性重合体粒子を成形加工して得られる成形体の耐衝撃強度向上の点で好ましく、乳化重合体（２）は、本発明の成型用熱可塑性重合体粒子の成形加工性改善の点で好ましく、また、乳化重合体（３）は、本発明の成型用熱可塑性重合体粒子を成形加工して得られる成形体の耐衝撃強度および透明性向上の点で好ましい。

しかしながら、本発明の乳化重合体は、これらに限定されるものではなく、例えば下記のモノマー群から選ばれた１種または２種以上のモノマーを主とする単量体組成物を共重合またはグラフト重合させた重合体ラテックス粒子を単独または２種以上用いることができる。また、ここで「主とする」とは、下記単量体が単量体組成物中５０重量％以上含むことをいう。

単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシルなどの炭素数が１０以下のアルキル基を有するアクリル酸アルキル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシルなどの炭素数が１０以下のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレンなどのビニルアレーン類、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン類、塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプレンなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、エチ

レン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブチレンなどのアルケン類、メタクリル酸アリル、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、ジメタクリル酸モノエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジビニルベンゼン、メタクリル酸グリシジルなどの多官能性モノマーなどがあげられる。

乳化重合体粒子の平均粒子径は特に限定されないが、通常の乳化重合で得られる平均粒子径  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.06 \sim 0.3 \mu\text{m}$  がより好ましい。平均粒子径がこの範囲外では、本発明の成型用熱可塑性重合体粒子を成形加工する際の加工性、および得られる成形体の耐衝撃強度、透明性が悪化する傾向にある。

また、前記好ましい乳化重合体（１）で記載したアクリル酸エステル  $50 \sim 100$  重量％、芳香族ビニルモノマー  $0 \sim 40$  重量％、これらと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 10$  重量％および多官能性モノマー  $0 \sim 5$  重量％からなるゴムラテックスの固形分は、ガラス転移温度が  $0^\circ\text{C}$  以下であることが好ましく、 $-30^\circ\text{C}$  以下であることがより好ましい。乳化重合体のガラス転移温度が  $0^\circ\text{C}$  を超えると、本発明の成型用熱可塑性重合体粒子を成形加工して得られる成形体の耐衝撃強度の向上が抑制される傾向がある。

本発明の成型用熱可塑性重合体粒子の製造方法は、懸濁重合により製造した平均粒子径  $50 \sim 500 \mu\text{m}$  の懸濁重合体粒子からなる懸濁重合体懸濁液を調整する工程、懸濁重合体粒子  $100$  重量部に対して、乳化重合体ラテックスを  $22 \sim 100$  重量部で混合する工程、この混合物中の重合体混合懸濁液中の固形分濃度を  $25 \sim 35$  重量％に調整する工程、重合体混合懸濁液に乳化重合体のピカット軟化温度以下の温度で電解質水溶液を添加する工程、重合体混合懸濁液を乳化重合体のピカット軟化温度以上の温度に加熱する工程、固液分離により成型用熱可塑性重合体粒子を回収する

工程からなる。本発明の製造方法により、懸濁重合体粒子表面を均一に乳化重合体で被覆すること、さらにろ過性悪化の原因となる微粒子重合体の残存を大幅に削減することが可能となる。

懸濁重合により製造した懸濁重合体懸濁液と、乳化重合により製造した乳化重合体ラテックスを混合する方法は、攪拌下に、懸濁重合体懸濁液へ乳化重合体ラテックスを添加、または乳化重合体ラテックスへ懸濁重合体懸濁液を添加することが好ましい。懸濁重合体懸濁液と、乳化重合により製造した乳化重合体ラテックスを混合することにより、重合体混合懸濁液を得ることができる。

本発明の重合体粒子の懸濁重合体と乳化重合体の固形分比は、懸濁重合体 100 重量部に対して、乳化重合体が 22～100 重量部であり、25～100 重量部であることが好ましく、30～100 重量部であることがより好ましい。懸濁重合体 100 重量部に対して、乳化重合体が 22 重量部未満では、電解質水溶液添加後も系中に微粒子重合体が残存し、その結果としてろ過性の改善効果が見られないため好ましくない。また、懸濁重合体 100 重量部に対して乳化重合体が 100 重量部を超える場合は、得られる重合体の脱水後含水率が高くなるため好ましくない。

乳化重合体ラテックスと懸濁重合体懸濁液とを混合する場合において、乳化重合体ラテックスおよび懸濁重合体懸濁液の固形分濃度には特に制限はなく、通常の重合操作で得られる乳化重合体ラテックスまたは懸濁重合体懸濁液をそのまま用いるのが製造上最も簡便でありより好ましい。通常は乳化重合体ラテックスの固形分濃度は 25～55 重量%が好ましく、25～45 重量%がより好ましく、30～45 重量%がさらに好ましく、30～40 重量%がとくに好ましい。懸濁重合体懸濁液の固形分濃度は 25～55 重量%が好ましく、30～45 重量%がより好ましく、33～45 重量%がさらに好ましく、35～40 重量%がとくに好ましい。混合時の



温度は5℃以上が好ましく、5℃よりも低い場合はその後の熱処理操作のユーティリティー使用量が多大となるため好ましくない傾向がある。

さらに、懸濁重合体と乳化重合体の重合体混合懸濁液中における重合体粒子の固形分濃度は25重量%～35重量%が好ましく、27～33重量%がより好ましい。電解質水溶液を添加する際の重合体混合懸濁液中における重合体粒子の固形分濃度が25重量%未満であると、電解質水溶液を添加し加熱処理を実施した後の重合体懸濁液中に粒子径50 μm以下の微小凝集体の生成が頻発し、ろ過性が悪化するとともに脱水後含水率が高くなるためである。また、電解質水溶液を添加する際の重合体混合懸濁液中における重合体粒子の固形分濃度が35重量%よりも高い場合は、乳化重合体を介した二次凝集粒子の生成が頻発し脱水後含水率が高くなるためである。

続いて本発明の重合体粒子を製造するにあたり、上記の懸濁重合体粒子懸濁液と乳化重合ラテックスの重合体混合懸濁液に電解質水溶液を接触させる。電解質水溶液との接触は、攪拌下に、懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの重合体混合懸濁液へ電解質水溶液を添加することにより実施するのが好ましい。この操作により、乳化重合体粒子および懸濁重合時に生成した微粒子重合体が懸濁重合体粒子表面に凝析（析出）し、懸濁重合体粒子表面を被覆する。

本発明に用いることのできる電解質水溶液としては、前記高分子ラテックスを凝析・凝固し得る性質を有する有機酸（塩）または無機酸（塩）の水溶液であれば良いが、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、塩化バリウム、塩化

第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバンなどの無機塩類の水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸類の水溶液、酢酸、ギ酸などの有機酸類およびそれらの水溶液、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カルシウムなどの有機酸塩類の水溶液を単独にまたは2種以上を混合して用いることができる。なかでも、懸濁重合体粒子表面の乳化重合体による被覆の均一性、ろ過性悪化の原因となる微粒子重合体残存の大幅削減および排水処理の容易性の点で、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム、塩化第一鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバンなどの無機塩の水溶液や塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類の水溶液を好適に用いることができる。

本発明において用いる電解質水溶液の濃度は、0.001重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましく、1重量%以上がさらに好ましい。電解質水溶液の濃度が0.001重量%未満であると、乳化重合体粒子を凝析させるために多量の電解質水溶液を添加する必要があり、その後の熱処理操作時のユーティリティー使用量が多大となるため好ましくない。

本発明における懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックス混合物への電解質水溶液の添加は、乳化重合体粒子のピカット軟化温度以下の温度で実施する必要がある。電解質水溶液添加時に懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物の温度が乳化重合体のピカット軟化温度を超えると、生成する重合体粒子の形状が歪になり脱水後含水率が高くなるだけでなく、未凝固の乳化重合体が残存し極度のろ過性の悪化を招いたり、重合体粒子間の凝集が頻発する傾向がある。

また、本発明では、懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックス混合物への

電解質水溶液の添加は、懸濁重合体粒子懸濁液と乳化重合ラテックスの混合の後に実施する必要がある。この理由は、懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合時に、電解質水溶液が存在すると、生成する重合体粒子の形状が歪になり脱水後含水率が高くなるだけでなく、未凝固の乳化重合体が残存し極度のろ過性の悪化する傾向にある。例えば、懸濁重合体懸濁液に電解質水溶液を添加した後に、重合体ラテックスを添加すると、懸濁重合体粒子表面の乳化重合体被覆の均一性の低下、およびろ過性悪化の原因となる微粒子重合体残存量が大幅に増加するという問題が発生する。

本発明の成型用熱可塑性重合体粒子は、懸濁重合体粒子 100 重量部を、乳化重合体 22～100 重量部で被覆した成型用熱可塑性重合体である。乳化重合体が、25～100 重量部であることが好ましく、30～100 重量部であることがより好ましい。懸濁重合体 100 重量部に対して、乳化重合体が 22 重量部未満では、電解質水溶液添加後も系中に微粒子重合体が残存し、その結果としてろ過性の改善効果が見られないため好ましくない。また、懸濁重合体 100 重量部に対して乳化重合体が 100 重量部を超える場合は、得られる重合体の脱水後含水率が高くなるため好ましくない。

ここで、被覆とは、懸濁重合体粒子の全表面を乳化重合体で被覆することのほか、重合体粒子の表面を部分的に乳化重合体で被覆することも意味する。

また、懸濁重合体粒子を乳化重合体で被覆することにより、懸濁重合体粒子の平均粒子径は、被覆前と比べ 3～50%大きくなる。平均粒子径の変化が 3%より小さいと、系中に微粒子重合体が残存し、その結果としてろ過性の改善効果が見られない。

乳化重合体で懸濁重合体粒子の表面は、50%以上被覆されることが好ましく、60%以上被覆されることがより好ましい。被覆される面積が 5

0%より低いと、回収後の成型用熱可塑性重合体粒子の粉体特性が悪化する傾向がある。

また、本発明で得られる成型用熱可塑性重合体粒子は、すべての懸濁重合体粒子が乳化重合体によって被覆されていなくても良く、乳化重合体によって被覆されずに残っている懸濁重合体粒子、懸濁重合体粒子を被覆することなく残った乳化重合体粒子を含んでいても良い。

本発明の成型用熱可塑性重合体粒子を製造するにあたり、懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックス混合物中の乳化重合ラテックスの比率が高い場合、あるいは電解質水溶液の添加速度が極端に速い場合、または電解質水溶液濃度が極端に高い場合には、電解質水溶液添加時に著しい粘度上昇が見られる場合がある。このような場合は、系中に適宜水を加えるなど、通常の攪拌状態が維持できる程度に系の粘度を低下させる操作を実施すればよい。電解質水溶液の量は、懸濁重合体粒子懸濁液と乳化重合ラテックス混合物中の乳化重合体の比率により当然異なるが、熱処理後に未凝固の乳化重合体粒子が存在しなくなる量以上を添加すれば良い。

本発明の粒子状重合体組成物を製造するにあたっては、懸濁重合体粒子懸濁液と乳化重合ラテックス混合物に電解質水溶液を添加するだけでは低含水率の重合体粒子は得られない。電解質水溶液が酸性水溶液で、造粒後の懸濁液が酸性を示す場合は水酸化ナトリウムなどのアルカリで中和した後、また電解質水溶液が中性の水溶液の場合はそのまま50～120℃で熱処理するのが好ましい。これにより、懸濁重合体粒子表面を被覆した乳化重合体粒子の凝集体が緻密化し、重合体粒子の含水率が低下する。その後、常法に従って脱水および乾燥を行えば、本発明の重合体粒子が得られる。

次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

以下に示す実施例および比較例で得られた重合体粒子懸濁液のろ過性評価、ろ過排水の色の評価、微粒子ポリマー成分含量の定量、および脱水後含水率の測定は以下に示す方法で行った。

(ろ過性)

実施例および比較例で得られた重合体粒子懸濁液 500 g (固形分濃度：約 30 重量%) を、内口径 110 mm のヌッチェに直径 110 mm のろ紙 (J I S P 3801 で規定された保留粒子径が 5  $\mu$ m、濾水時間が 80 秒のもの) を用いて、アスピレーターで吸引ろ過した際に、  
約 350 ml の水が 10 秒以内でろ過される・・・○  
約 350 ml の水がろ過されるのに 10～60 秒要する・・・△  
約 350 ml の水がろ過されるのに 60 秒以上要する・・・×  
とした。

(ろ過排水の色)

実施例および比較例で得られた重合体粒子懸濁液 500 g (固形分濃度：約 30 重量%) を、内口径 110 mm のヌッチェに直径 110 mm のろ紙 (J I S P 3801 で規定された保留粒子径が 5  $\mu$ m、濾水時間が 80 秒のもの) を用いて、アスピレーターで吸引ろ過した際のろ過排水を、そのまま分光光度計 ((株) 日立製作所製、U-2000) を用い波長 546 nm での濁度を測定し、ろ過排水の色の基準とし、  
濁度が 5 % 未満である・・・○  
濁度が 5～25 % である・・・△  
濁度が 25 % を超える・・・×  
とした。

(微粒子ポリマー成分含量)

実施例および比較例で得られた重合体粒子懸濁液 500 g (固形分濃度：約 30 重量%) を 25℃ で 24 時間静置した後、懸濁液の上澄み 10

gを採取し、100℃熱風対流型乾燥機に12時間入れて水分を蒸発させた。微粒子ポリマー成分含量は、乾燥前の上澄み液の重量をW1、乾燥後の重量をW2とし、式1から求めた。

$$\text{式1： 微粒子ポリマー成分含量 (\%)} = (W2 / W1) \times 100$$

(脱水後含水率の測定)

実施例および比較例で得られた重合体懸濁液30g（固形分濃度：30重量%）をアスピレーターで吸引ろ過した後、脱水樹脂を回収し、100℃熱風対流型乾燥機に12時間入れて水分を蒸発させた。脱水後含水率は、乾燥前の脱水直後樹脂重量をWw、乾燥後樹脂重量をWdとし、式2から求めた。

$$\text{式2： 脱水後含水率 (\%)} = [(Ww - Wd) / Wd] \times 100$$

以下の実施例および比較例の中で用いる部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。

(ガラス転移温度の測定)

実施例および比較例で得られた懸濁重合体粒子について、示差走査熱量計（セイコー電子工業（株）製 DSC220C）を用いて5℃/分の昇温条件にてガラス転移温度を測定した。

(ビカット軟化温度の測定)

乳化重合体のビカット軟化温度の測定は、JIS K7206 A50法に基づいて実施した。試験片は、重合により得られた乳化重合体を、凝固、熱処理、乾燥により回収し、押出し成形機でペレット化後、プレス成形機でシート化し作製した。

#### 実施例1

(懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水220部、3%-PVA水溶液15部（GH-20：日本合成化学工業（株）製）を仕込み、反応機内を窒素置換し

た。そこへ、ラウロイルパーオキシド 0.5 部、ベンゾイルパーオキシド 0.5 部を溶解させたアクリル酸ブチル 100 部の単量体を加え、単量体の分散粒子径が約  $250\text{ }\mu\text{m}$  となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、 $60^{\circ}\text{C}$  で 2 時間、 $70^{\circ}\text{C}$  で 2 時間、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間、 $90^{\circ}\text{C}$  で 1 時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度 30%、ガラス転移温度  $-53^{\circ}\text{C}$ 、重合体粒子径  $200\text{ }\mu\text{m}$  の懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

水 250 部、オレイン酸ナトリウム 0.04 部、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.008 部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部を、攪拌機付反応器に仕込み、窒素置換後、 $50^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。これにアクリル酸ブチル 100 部、メタクリル酸アリル 1 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.2 部の混合液の 10 重量%を加えた。その 1 時間後から混合液の残りの 90 重量%を 5 時間かけて追加した。また、混合液の残りの追加と同時に、1 部のステアリン酸カリウムを 5% 水溶液にしたものを 5 時間にわたり連続的に追加した。さらに、1 時間の重合を行い、重合転化率 99%、平均粒子径  $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度  $-40^{\circ}\text{C}$  のアクリル酸エステル系ゴムラテックスを得た。次いで、前記アクリル酸エステル系ゴムラテックス 275 部 (固形分 75 部)、硫酸第一鉄 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.002 部、EDTA・2Na 塩 0.004 部およびホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.1 部を、攪拌機付反応器に仕込み、窒素置換後、 $70^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。これにメタクリル酸メチル 23 部、アクリル酸ブチル 2 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.1 部の混合液を 3 時間かけて追加し、さらに 1 時間の後重合を行って、平均粒子径が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 、ビカット軟化温度  $75^{\circ}\text{C}$  の乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を得

た。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90部 (固形分30部) を、懸濁重合体懸濁液332部 (固形分100部) に攪拌下に加え、この混合物 (固形分濃度31%) を50℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径220  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。得られた成形用熱可塑性重合体粒子のろ過性、ろ過排水の色、微粒子ポリマー成分含量、脱水後含水量について評価した結果を表1に示す。

(実施例2)

(懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水220部、3%-PVA水溶液15部 (GH-20: 日本合成化学工業 (株) 製) を仕込み、反応機内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド0.5部、ベンゾイルパーオキシド0.5部を溶解させたアクリル酸ブチル75部とメタクリル酸メチル25部の混合単量体を加え、単量体の分散粒子径が約250  $\mu\text{m}$  となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、60℃で2時間、70℃で2時間、80℃で2時間、90℃で1時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度30%、ガラス転移温度-15℃、重合体粒子径180  $\mu\text{m}$  の懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例1と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90部 (固形分30



部)を、懸濁重合体懸濁液(B) 332部(固形分100部)に攪拌下に加え、この混合物(固形分濃度31%)を50℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径200 $\mu$ m成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

(実施例3)

(懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水220部、3%-PVA水溶液5部(GH-20:日本合成化学工業(株)製)を仕込み、反応機内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド0.5部、ベンゾイルパーオキシド0.5部を溶解させたアクリル酸ブチル50部とメタクリル酸メチル50部の混合単量体を加え、単量体の分散粒子径が約250 $\mu$ mとなるように攪拌機の回転数を調整した。その後、60℃で2時間、70℃で2時間、80℃で2時間、90℃で1時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度30%、ガラス転移温度35℃、平均粒径が160 $\mu$ mの懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例1と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)90部(固形分30部)を、懸濁重合体懸濁液332部(固形分100部)に攪拌下に加え、この混合物(固形分濃度31%)を50℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径190 $\mu$ mの成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

## (実施例 4)

## (懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水 220 部、3% - PVA 水溶液 15 部 (GH-20 : 日本合成化学工業 (株) 製) を仕込み、反応機内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド 0.5 部、ベンゾイルパーオキシド 0.5 部を溶解させたアクリル酸ブチル 25 部とメタクリル酸メチル 75 部の混合単量体を加え、単量体の分散粒子径が約  $250\text{ }\mu\text{m}$  となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、60℃で2時間、70℃で2時間、80℃で2時間、90℃で1時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度 30%、ガラス転移温度 72℃、平均粒径  $150\text{ }\mu\text{m}$  の懸濁重合体懸濁液を作製した。

## (乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

## (成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90 部 (固形分 30 部) を、懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) に攪拌下に加え、この混合物 (固形分濃度 31%) を 50℃に調整した後、1.0% 塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径  $175\text{ }\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 1 に示す。

## (実施例 5)

## (懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水 220 部、3% - PVA 水溶液 5 部 (GH-20 : 日本合成化学工業 (株) 製) を仕込み、反応機内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド 0.5 部、ベンゾイルパーオキシド 0.5

部を溶解させたメタクリル酸メチル100部の単量体を加え、単量体の分散粒子径が約 $250\mu\text{m}$ となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、 $60^{\circ}\text{C}$ で2時間、 $70^{\circ}\text{C}$ で2時間、 $80^{\circ}\text{C}$ で2時間、 $90^{\circ}\text{C}$ で1時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度30%、ガラス転移温度 $105^{\circ}\text{C}$ 、平均粒径 $150\mu\text{m}$ の懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例1と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)90部(固形分30部)を、懸濁重合体懸濁液332部(固形分100部)に攪拌下に加え、この混合物(固形分濃度31%)を $50^{\circ}\text{C}$ に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に $90^{\circ}\text{C}$ まで昇温して熱処理し、平均粒径 $180\mu\text{m}$ の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

(実施例6)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例4と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例1と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)67部(固形分22部)を、懸濁重合体懸濁液332部(固形分100部)に攪拌下に加え、この混合物(固形分濃度31%)を $50^{\circ}\text{C}$ に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に

90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径170 $\mu$ mの成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

(実施例7)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例4と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例1と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)152部(固形分50部)を、懸濁重合体懸濁液332部(固形分100部)に攪拌下に加え、この混合物に脱イオン水75部添加後(固形分濃度27%)、50℃に調整し、1.0%塩化カルシウム水溶液100部を攪拌下に20分間で滴下した。その後、攪拌下に90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径180 $\mu$ mの成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

(実施例8)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例4と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例1と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)304部(固形分100部)を、懸濁重合体懸濁液332部(固形分100部)に攪拌下に加え、この混合物に脱イオン水150部添加後(固形分濃度25%)、50℃に調整し、1.0%塩化カルシウム水溶液100部を攪拌下に30

分間で滴下した。その後、攪拌下に90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径190  $\mu\text{m}$ の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

(実施例9)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例4と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水220部、ほう酸0.3部、炭酸ナトリウム0.03部、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム0.09部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.09部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.006部、および硫酸第一鉄7水塩0.002部を仕込み、窒素置換後、80℃に昇温した。これにメタクリル酸メチル25部、メタクリル酸アリル0.1部、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシド0.1部よりなるモノマー混合物のうち25%を一括して仕込み、45分間重合を行った。続いてこの混合液の残り75%を1時間に渡って連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持し重合を完結させた。また、この間に0.2重量部のN-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の平均粒子径は、1600 Å (546 nmの波長の光散乱を利用して求めた) であり、重合転化率 (重合生成量/モノマー仕込量 $\times$ 100) は98%であった。続いて、得た架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で80℃に保ち、過硫酸カリウム0.1重量部を添加した後、アクリル酸 $\alpha$ -ブチル41重量部、スチレン9重量部、メタクリル酸アリル1重量部のモノマー混合液を5時間に渡って連続追加した。この間にオレイン酸カリウム0.1重量部を3回に分けて添加した。モノマー混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを0.05重量部添加し2時間保持した。得られた重合体の平均粒子径は2300 Åであり、重合転化

率は99%であった。続いて、得られたゴム状重合体ラテックスを80℃に保ち、過硫酸カリウム0.02重量部を添加した後メタクリル酸メチル24重量部、アクリル酸n-ブチル1重量部、t-ドデシルメルカプタン0.1重量部の混合液を1時間に渡って連続追加した。モノマー混合液の追加終了後1時間保持し、平均粒子径が0.25 $\mu$ mの多層構造を持つ、ビカット軟化温度90℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス(B)を得た。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(B)96部(固形分30部)と、懸濁重合体懸濁液332部(固形分100部)を攪拌下に混合し、この混合物(固形分濃度30%)を60℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に95℃まで昇温して熱処理し、平均粒径180 $\mu$ mの成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表1に示す。

(実施例10)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例4と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水200部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1部および過硫酸カリウム0.03部を仕込み、窒素置換後、65℃に昇温した。これにメタクリル酸メチル84部およびメタクリル酸ブチル16部よりなるモノマー混合物を4時間かけて加えた後、1時間加熱攪拌を続け、重合反応を実質的に完結させた。その後、アクリル酸ブチル11部およびメタクリル酸メチル9部よりなるモノマー混合物を1時間かけて加えた後、さらに1.5時間65℃で重合を実施し、平均粒子径が0.1 $\mu$ m、ビカット軟化温度90℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス

(C) を得た。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (C) 67 部 (固形分 25 部) と、懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) を攪拌下に混合し、この混合物 (固形分濃度 31%) を 70℃ に調整した後、1.0% 塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌下に 95℃ まで昇温して熱処理し、平均粒径 180  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 1 に示す。

(実施例 11)

(懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水 220 部、3%-PVA 水溶液 15 部 (GH-20: 日本合成化学工業 (株) 製) を仕込み、反応機内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド 0.5 部、ベンゾイルパーオキシド 0.5 部を溶解させたアクリル酸ブチル 25 部、メタクリル酸メチル 75 部、および *t*-ドデシルメルカプタン (*t*DM) 0.3 部の混合単量体を加え、単量体の分散粒子径が約 250  $\mu\text{m}$  となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、60℃ で 2 時間、70℃ で 2 時間、80℃ で 2 時間、90℃ で 1 時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度 30%、ガラス転移温度 72℃、平均粒径 150  $\mu\text{m}$  の懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90 部 (固形分 30 部) を、懸濁重合体懸濁液 333 部 (固形分 100 部) に攪拌下に加え、

この混合物（固形分濃度 31 %）を 50℃に調整した後、1.0 %塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 175  $\mu\text{m}$ の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 1 に示す。

（比較例 1）

（懸濁重合体粒子の製造）

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。評価結果を表 2 に示す。

（比較例 2）

（懸濁重合体粒子の製造）

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。得られた懸濁重合体懸濁液 332 部（固形分 100 部）を 50℃に調整した後、1.0 %塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理を実施した。得られた重合体粒子の平均粒径は、175  $\mu\text{m}$ であった。評価結果を表 2 に示す。

（比較例 3）

（懸濁重合体粒子の製造）

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

（乳化重合体の製造）

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス（A）を作製した。

（成形用熱可塑性重合体粒子の製造）

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス（A）30 部（固形分 10 部）と、懸濁重合体懸濁液 332 部（固形分 100 部）を攪拌下に混合し、この混合物（固形分濃度 30 %）を 50℃に調整した後、1.0 %塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌



下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 165  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 4)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 9 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (B) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (B) 64 部 (固形分 20 部) と、懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) を攪拌下に混合し、この混合物 (固形分濃度 30%) を 50℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌下に 95℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 170  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 5)

(懸濁重合体粒子の製造)

比較例 1 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 360 部 (固形分 120 部) と、懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) を攪拌下に混合し、この混合物に脱イオン水 190 部添加後 (固形分濃度 25%)、50℃に調整し、1.0%塩化カルシウム水溶液 100 部を攪拌下に 30

分間で滴下した。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 200  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 6)

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 100 部 (固形分 33 部) に水 65 部を加え、40℃で攪拌下に 3%塩化カルシウム水溶液 50 部を加え、凝固操作を実施した。これにより生成した乳化重合ラテックス凝固粒子懸濁液を 90℃まで昇温して熱処理した。得られた重合体の粒子径は、150  $\mu\text{m}$  であった。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 7)

(乳化重合体の製造)

実施例 9 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (B) を作製した。乳化重合グラフト共重合体ラテックス (B) 100 部 (固形分 33 部) に水 65 部を加え、55℃で攪拌下に 3%塩化カルシウム水溶液 50 部を加え、凝固操作を実施した。これにより生成した乳化重合ラテックス凝固粒子懸濁液を 95℃まで昇温して熱処理した。得られた重合体の粒子径は、132  $\mu\text{m}$  であった。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 8)

(乳化重合体の製造)

実施例 10 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (C) を作製した。乳化重合グラフト共重合体ラテックス (C) 100 部 (固形分 33 部) に水 65 部を加え、55℃で攪拌下に 3%塩化カルシウム水溶液 50 部を加え、凝固操作を実施した。これにより生成した乳化重合ラテックス凝固粒子懸濁液を 95℃まで昇温して熱処理した。得られた重合体の粒子径は、125  $\mu\text{m}$  であった。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 9)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、ピカット軟化温度 75℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90 部 (固形分 30 部) を、懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) に攪拌下に加え、この混合物 (固形分濃度 31%) を 80℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液 50 部を攪拌下に 10 分間で滴下した。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 1200  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 10)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、ピカット軟化温度 75℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) を 50℃に調整した後、攪拌下に 1.0%塩化カルシウム水溶液 50 部、続いて乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90 部 (固形分 30 部) を加えた (固形分濃度 28%)。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 210  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 1 1)

(懸濁重合体粒子の製造)

実施例 4 と同様にして、懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を作製した。

(成形用熱可塑性重合体粒子の製造)

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) 90 部 (固形分 30 部) を、懸濁重合体懸濁液 332 部 (固形分 100 部) に攪拌下に加え、この混合物 (固形分濃度 23%) に脱イオン水 150 部添加後、50℃に調整し、1.0%塩化カルシウム水溶液 100 部を攪拌下に 30 分間で滴下した。その後、攪拌下に 90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径 180  $\mu\text{m}$  の成形用熱可塑性重合体粒子を得た。評価結果を表 2 に示す。

(比較例 1 2)

(懸濁重合体粒子の製造)

攪拌機付反応器に脱イオン水 150 部、3%-PVA 水溶液 15 部 (GH-20: 日本合成化学工業 (株) 製) を仕込み、反応機内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド 0.5 部、ベンゾイルパーオキシド 0.5 部を溶解させたアクリル酸ブチル 25 部とメタクリル酸メチル 75 部の混合単量体を加え、単量体の分散粒子径が約 250  $\mu\text{m}$  となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、60℃で 2 時間、70℃で 2 時間、80℃で 2 時間、90℃で 1 時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度 38%、ガラス転移温度 72℃、平均粒径 150  $\mu\text{m}$  の懸濁重合体懸濁液を作製した。

(乳化重合体の製造)

実施例 1 と同様にして、乳化重合グラフト共重合体ラテックス (A) を

作製した。

（成形用熱可塑性重合体粒子の製造）

得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス（A）90部（固形分30部）を、懸濁重合体懸濁液263部（固形分100部）に攪拌下に加え、この混合物（固形分濃度37%）を50℃に調整した後、1.0%塩化カルシウム水溶液50部を攪拌下に10分間で滴下した。その後、攪拌下に90℃まで昇温して熱処理し、平均粒径250 $\mu$ mの成形用熱可塑性重合体粒子を得た。

表 1

	懸濁重合体組成	乳化重合ラテックス種	懸濁重合体／ 乳化重合体 重量比	ろ過性	ろ過排水の 色	微粒子ポリマ 一成分含量 %	脱水後含水率 %
実施例 1	MMA/BA=0/100	A	100/30	○	○	0.2	18
実施例 2	MMA/BA=25/75	A	100/30	○	○	0.2	16
実施例 3	MMA/BA=50/50	A	100/30	○	○	0.3	18
実施例 4	MMA/BA=75/25	A	100/30	○	○	0.3	17
実施例 5	MMA/BA=100/0	A	100/30	○	○	0.3	18
実施例 6	MMA/BA=25/75	A	100/22	○	○	0.4	14
実施例 7	MMA/BA=25/75	A	100/50	○	○	0.2	24
実施例 8	MMA/BA=25/75	A	100/100	○	○	0.2	34
実施例 9	MMA/BA=75/25	B	100/30	○	○	0.4	28
実施例 10	MMA/BA=75/25	C	100/25	○	○	0.2	28
実施例 11	MMA/BA/tDM = 75/25/0.3	A	100/30	○	○	0.2	19

表 2

	懸濁重合体組成	乳化重合ラテックス種	懸濁重合体／乳化重合体重量比	ろ過性	ろ過排水の色	微粒子ポリマー成分含量 %	脱水後含水率 %
比較例 1	MMA/BA=75/25	—	100/0	×	×	3.5	ろ過できず
比較例 2	MMA/BA=75/25	—	100/0	×	×	3.3	ろ過できず
比較例 3	MMA/BA=75/25	A	100/10	△	△	1.4	13
比較例 4	MMA/BA=75/25	B	100/20	△	×	1.7	25
比較例 5	MMA/BA=75/25	A	100/120	○	○	0.1	38
比較例 6	—	A	0/100	○	○	0.1	38
比較例 7	—	B	0/100	○	○	0.1	48
比較例 8	—	C	0/100	○	○	0.1	45
比較例 9	MMA/BA=75/25	A	100/30	×	×	5.8	ろ過できず
比較例 10	MMA/BA=75/25	A	100/30	△	×	1.7	42
比較例 11	MMA/BA=75/25	A	100/30	△	△	0.8	24
比較例 12	MMA/BA=75/25	A	100/30	○	○	0.2	55

以上の結果より、まず微粒子ポリマー成分含量に着目すると、本発明の実施例 1 ～ 11 の重合体粒子組成物は、比較例 1 および 2 の懸濁重合のみを実施した場合に比べ、重合体懸濁液中の微粒子ポリマー量が少ないこと、またその結果として重合体粒子懸濁液のろ過性が極めて良好であり、ろ過排水も透明であることがわかる。さらに、本発明の実施例 1 ～ 11 と比較例 3 および 4 より、懸濁重合体 100 重量部に対して乳化重合体の被覆が 22 重量部以下の場合は、ろ過性の改善効果が低く、ろ過排水も白濁するなど、重合体粒子懸濁液中に微粒子重合体が残存していることがわかる。比較例 9 からは、懸濁重合体粒子懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物への電解質水溶液の添加を乳化重合体のビカット軟化温度以上で実施した場合は、得られる重合体粒子懸濁液中に極めて多量の微粒子重合体が残存してしまうことがわかる。さらに比較例 11 より、懸濁重合体と乳化重合体の重合体混合懸濁液中における重合体粒子の固形分濃度が 25 % 未満で電解質水溶液を接触させた場合は、電解質水溶液を添加し加熱処理を実施した後に重合体懸濁液中に粒子径 50  $\mu$ m 以下の微小凝集体が生成するため、ろ過性が悪化し脱水後含水率が高くなることがわかる。また、比較例 12 より、懸濁重合体と乳化重合体の重合体混合懸濁液中における重合体粒子の固形分濃度が 35 % を超えて電解質水溶液を接触させた場合は、懸濁重合体と乳化重合体からなる凝集粒子の生成が頻発するため、脱水後含水率が高くなることがわかる。

一方、重合体粒子の脱水後含水率に着目すると、本発明の実施例 1 ～ 11 の重合体粒子組成物は、比較例 6 ～ 8 の乳化重合ラテックスを従来の凝固操作のみにより回収した場合に比べ、脱水後含水率が極めて低く乾燥時の消費エネルギー量を大幅に削減できることがわかる。また、比較例 5 の懸濁重合体 100 重量部に対して乳化重合体を 100 重量部以上被覆した重合体粒子は、脱水後含水率が比較例 6 ～ 8 の乳化重合ラテックスを従来の



凝固操作のみにより回収した場合と相違がなく、乾燥負荷軽減の面で優位性がないことがわかる。さらに、比較例 10 からは、懸濁重合体粒子懸濁液と乳化重合ラテックスの混合を電解質水溶液の存在下で行った場合は、得られる重合体粒子懸濁液中に微粒子重合体が残存すること、さらには生成する重合体粒子の形態が歪になり脱水後含水率が極めて高くなることがわかる。

また、本発明の実施例 1 ～ 11 の成形用熱可塑性重合体粒子組成物を成形して得られるシートは、懸濁重合ポリマーとして用いるに充分の表面硬度 70 以上を有していることがわかる。

ここで、図 1 は、実施例 2 で得られた懸濁重合体粒子および成形用熱可塑性重合体粒子、および比較例 7 で得られた乳化重合体単独の凝固粒子の粒度分布を表すグラフである。

図 1 中の (A) は懸濁重合体粒子の粒度分布、(B) は成形用熱可塑性重合体粒子の粒度分布、(C) は乳化重合体単独の凝固粒子の粒度分布を示している。

懸濁重合体粒子の平均粒子径は  $180\text{ }\mu\text{m}$  であり、成形用熱可塑性重合体粒子の平均粒子径は  $200\text{ }\mu\text{m}$  であり、乳化重合体単独の凝固粒子の平均粒子径は  $132\text{ }\mu\text{m}$  であった。したがって、成形用熱可塑性重合体粒子の粒度分布は、懸濁重合体粒子と比較して  $20\text{ }\mu\text{m}$  程度大粒径側にシフトしていることがわかる。また、成形用熱可塑性重合体粒子は懸濁重合体粒子に比べ、ろ過性悪化の原因となる粒子径  $50\text{ }\mu\text{m}$  以下粒子の頻度が極めて少ないことがわかる。

なお、図 1 の横軸は粒度分布 ( $\mu\text{m}$ )、縦軸は頻度 (%) を示している。

図 2 は、実施例 3 で得られた懸濁重合体粒子および成形用熱可塑性重合体粒子の表面状態を示す写真である。図 2 中の (a) は懸濁重合体粒子であり、(b) は成形用熱可塑性重合体粒子である。懸濁重合体粒子 1 の表

面が乳化重合体で被覆されて、成形用熱可塑性重合体粒子 2 が得られていることがわかる。なお、撮影は電解放射型走査電子顕微鏡（（株）日立製作所製 S-800 型）により行なった。

#### 産業上の利用可能性

本発明における重合体粒子の製造方法は、懸濁重合プロセス由来のの微粉問題、乳化重合プロセス由来の乾燥時のエネルギー消費量軽減の問題、および加工業者における配合操作問題を一挙に解決できる重合体粒子の製造方法を実現することができる。

## 請求の範囲

1. 平均粒子径  $50 \sim 500 \mu\text{m}$  の懸濁重合体粒子  $100$  重量部を乳化重合体  $22 \sim 100$  重量部で被覆した成形用熱可塑性重合体粒子。
2. 乳化重合体が  $25 \sim 100$  重量部である請求の範囲第1項記載の成形用熱可塑性重合体粒子。
3. 乳化重合体が  $30 \sim 100$  重量部である請求の範囲第1項記載の成形用熱可塑性重合体粒子。
4. 懸濁重合体粒子が、(メタ)アクリル酸エステル  $30 \sim 100$  重量% およびこれと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 70$  重量% からなる請求の範囲第1項記載の成形用熱可塑性重合体粒子。
5. 乳化重合体が、アクリル酸エステル  $50 \sim 100$  重量%、芳香族ビニルモノマー  $0 \sim 40$  重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 10$  重量%、および多官能性モノマー  $0 \sim 5$  重量% からなり、かつガラス転移温度が  $0^\circ\text{C}$  以下であるゴムラテックスの固形分  $50 \sim 90$  重量部ならびに単量体混合物  $10 \sim 50$  重量部からなる成形用熱可塑性重合体粒子であって、該単量体混合物がメタクリル酸エステル  $10 \sim 100$  重量%、芳香族ビニルモノマー  $0 \sim 90$  重量%、シアン化ビニルモノマー  $0 \sim 25$  重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 20$  重量% からなる請求の範囲第1項記載の成形用熱可塑性重合体粒子。
6. 乳化重合体が、メタクリル酸メチル  $50 \sim 95$  重量%、炭素数  $2 \sim 8$  のアルキル基を有するメタクリル酸エステル  $5 \sim 50$  重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー  $0 \sim 20$  重量% からなる混合物  $70 \sim 95$  重量部からなる重合体ラテックス存在下に、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体  $20 \sim 80$  重量%、メタクリル酸メチル  $20 \sim 80$  重量%

ならびに共重合可能なビニルモノマー 0～20 重量%からなる混合物 5～30 重量部を合計量が 100 重量部になるように添加し、グラフト重合することにより得られる重合体である請求の範囲第 1 項記載の成形用熱可塑性重合体粒子。

7. 乳化重合体が、メタクリル酸メチル 40～99.99 重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー 0～59.99 重量%および架橋性モノマー 0.01～10 重量%を重合してなる重合体ラテックスの固形分 10～60 重量部の存在下に、アクリル酸アルキル 60～99.9 重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー 0～39.9 重量%および架橋性モノマー 0.1～5 重量%からなる単量体混合物 40～90 重量部を重合して 2 層重合体ラテックスを得、得られた 2 層重合体ラテックスの固形分 100 重量部の存在下に、さらに（メタ）アクリル酸エステル 60～100 重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー 0～40 重量%からなる単量体混合物 11～67 重量部を重合してなる 3 層構造を有する乳化重合体である請求の範囲第 1 項記載の成形用熱可塑性重合体粒子。
8. 平均粒子径 50～500  $\mu\text{m}$  の懸濁重合体からなる懸濁重合体懸濁液と、乳化重合体ラテックスを、懸濁重合体粒子 100 重量部に対して乳化重合体 22～100 重量部の比率で混合し、この重合体混合懸濁液中の重合体粒子の固形分濃度を 25～35 重量%に調整し、この混合物に乳化重合体のビカット軟化温度以下の温度で電解質水溶液を接触させ、該ビカット軟化温度以上の温度に加熱後、固液分離により重合体粒子を回収する成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。
9. 乳化重合体が 25～100 重量部である請求の範囲第 8 項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。
10. 乳化重合体が 30～100 重量部である請求の範囲第 8 項記載の成形

用熱可塑性重合体粒子の製造方法。

11. 懸濁重合体懸濁液と乳化重合体ラテックスからなる混合物中における重合体粒子の固形分濃度が27～33重量%である請求の範囲第8項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。
12. 懸濁重合体粒子が、（メタ）アクリル酸エステル30～100重量%、これと共重合可能なビニルモノマー0～70重量%からなる請求の範囲第8項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。
13. 乳化重合体粒子が、アクリル酸エステル50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、および多官能性モノマー0～5重量%からなり、かつガラス転移温度が0℃以下であるゴムラテックスの固形分50～90重量部に、メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物10～50重量部をグラフト重合することにより得られる請求の範囲第8項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。
14. 乳化重合体ラテックスが、メタクリル酸メチル50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる混合物70～95重量部を乳化重合し、得られた重合体ラテックスの存在下に、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%、メタクリル酸メチル20～80重量%、ならびにこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる混合物5～30重量部を合計量が100重量部になるように添加し、グラフト重合して得られる重合体である請求の範囲第8項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。

15. 乳化重合体ラテックスが、メタクリル酸メチル40～99.99重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～59.99重量%および架橋性モノマー0.01～10重量%を重合してなる重合体ラテックスの固形分10～60重量部の存在下に、アクリル酸アルキル60～99.9重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～39.9重量%および架橋性モノマー0.1～5重量%からなる単量体混合物40～90重量部を重合して2層重合体ラテックスを得、得られた2層重合体ラテックスの固形分100重量部の存在下に、さらに（メタ）アクリル酸エステル60～100重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～40重量%からなる単量体混合物11～67重量部を重合してなる3層構造を有する乳化重合体である請求の範囲第8項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。
16. 電解質水溶液が、無機塩の水溶液である請求の範囲第8項記載の成形用熱可塑性重合体粒子の製造方法。

1 / 2

FIG. 1

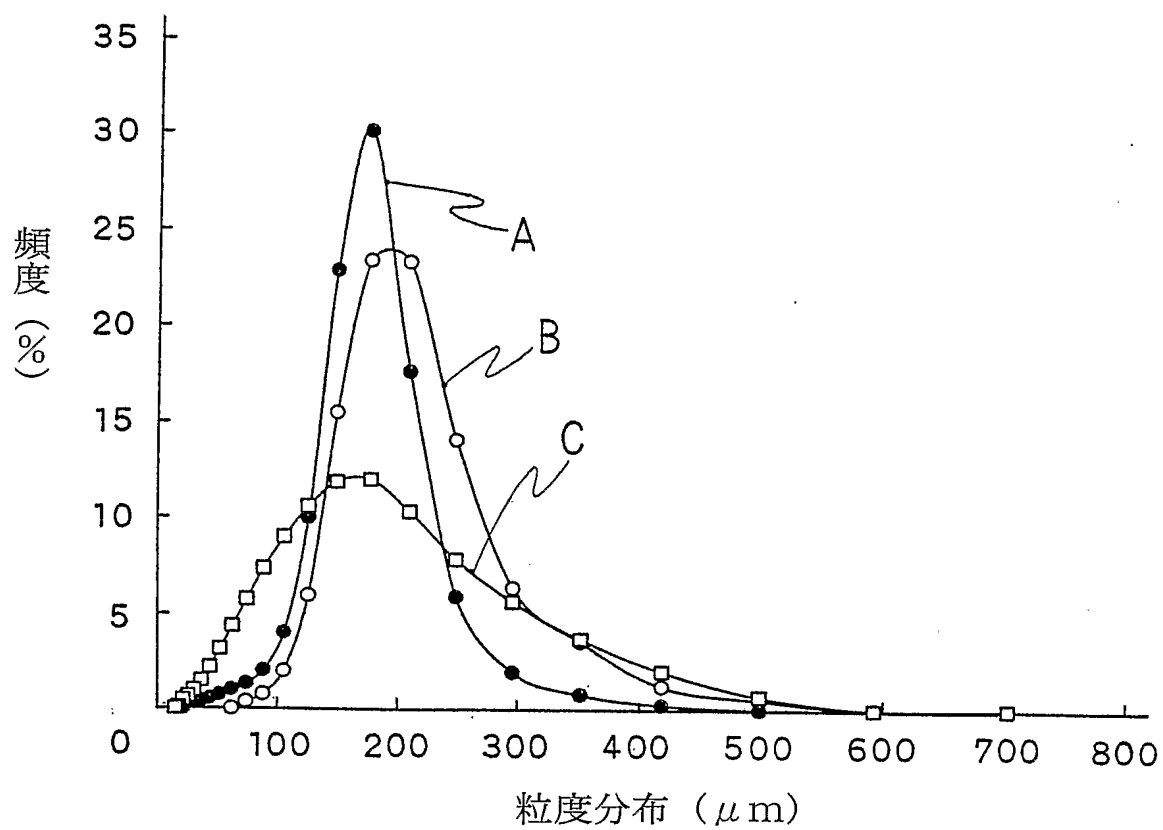


FIG. 2 (a)

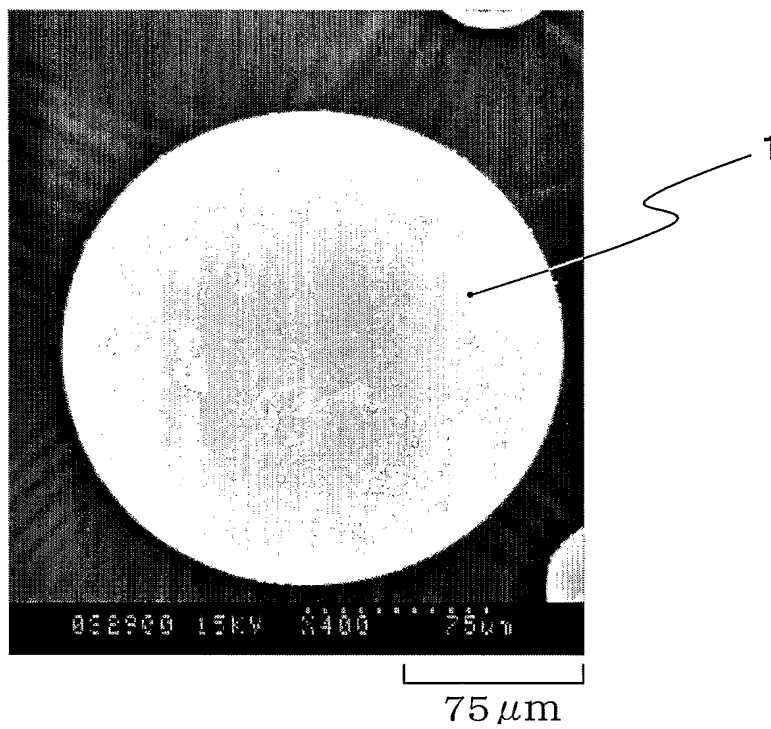
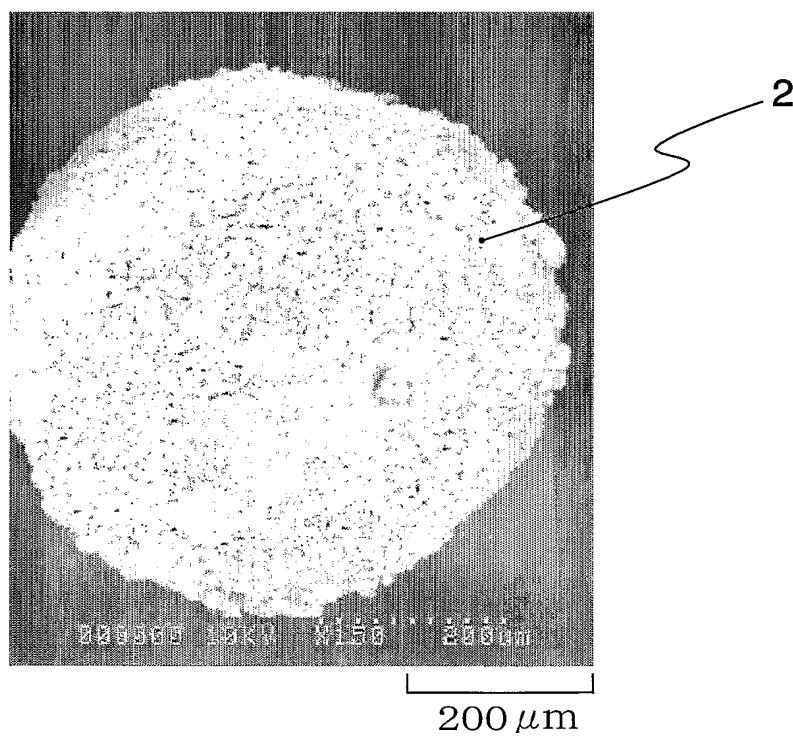


FIG. 2 (b)





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/05415

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/12-3/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-64326 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 02 April, 1986 (02.04.86), Page 1, lower left column, lines 5 to 16; page 2, lower left column, lines 2 to 9; page 3, upper right column, lines 2 to 6; page 3, upper right column, lines 12 to 15 (Family: none)	1-4 5-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 May, 2003 (14.05.03)

Date of mailing of the international search report  
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/12- 3/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-64326 A (日本合成ゴム株式会社)	1-4
A	1986.04.02、第1頁左下欄第5-16行、第2頁左下欄 第2-9行、第3頁右上欄第2-6行、第3頁右上欄第12-15 行 (ファミリーなし)	5-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14.05.03

国際調査報告の発送日 27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡



4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456